



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06335487 A**(43) Date of publication of application: **06.12.94**

(51) Int. Cl.

A61F 2/28
A61C 8/00(21) Application number: **05151136**(22) Date of filing: **28.05.93**(71) Applicant: **MITSUBISHI MATERIALS CORP**(72) Inventor:
HAYASHI TOKIAKI
ARIMA YUSUKE
MIYAMOTO SHINICHI
HIDA SHUJI
SAHIRA TATEAKI**(54) COMPOSITE IMPLANT AND PRODUCTION THEREOF**

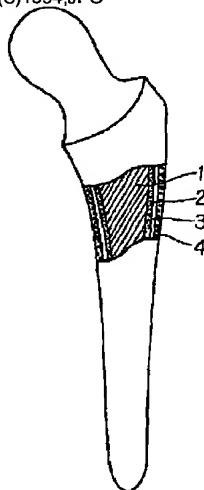
porosity ratio and porous diameter is formed.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

(57) Abstract:

PURPOSE: To improve mechanical strength and safety to an organism by forming a porous biologically active ceramic with higher adhesiveness on the metallic implant base substance and by making a higher density biologically active ceramic laid as a middle layer.

CONSTITUTION: This composite implant is composed of a biologically inactive metal and a biologically active ceramic and is formed by subjecting a biological active ceramic to vapor deposition on a surface 1 of the biologically inactive metal implant base substance and simultaneously irradiating the surface with an ion beam, and in the implant mixed layer 2 is formed which is not removed due to mechanical impact during walking. On the mixed layer 2, a biologically active ceramic is vapor-deposited and a feeble ion beam is simultaneously irradiated to make a higher density biologically active ceramic layer 3 with porosity ratio less than approx. 10% in order to protect the cytotoxin of metal ion eluted from the base substance 1, and on the biologically active ceramic layer 3, a porous biologically active ceramic layer 4 with an ordinary



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-335487

(43) 公開日 平成6年(1994)12月6日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 F 2/28		9361-4C		
A 6 1 C 8/00	Z	7108-4C		

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平5-151136	(71) 出願人	000006264 三菱マテリアル株式会社 東京都千代田区大手町1丁目5番1号
(22) 出願日	平成5年(1993)5月28日	(72) 発明者	林 常昭 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱マテリアル株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	有馬 雄介 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱マテリアル株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	宮本 伸一 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱マテリアル株式会社中央研究所内
		(74) 代理人	弁理士 富田 和夫 (外1名)

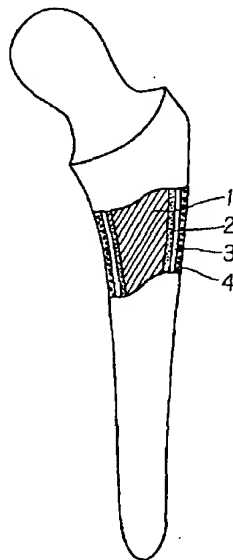
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合インプラントおよびその製造法

(57) 【要約】

【目的】 優れた複合インプラントを提供する。

【構成】 生体に不活性な金属製インプラント基体1と、混合層2と、緻密な生体活性セラミックス層3と、多孔質生体活性セラミックス層4からなる複合インプラント。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 生体に不活性な金属製インプラント基体と、上記金属製インプラント基体の上に形成された生体に不活性な金属と生体活性セラミックスからなる混合層と、上記混合層の上に形成されたインプラント基体の金属イオンが溶出することがないほど緻密な生体活性セラミックス層と、上記緻密な生体活性セラミックス層の上に形成された通常の気孔率および気孔径を有する多孔質生体活性セラミックス層からなることを特徴とする複合インプラント。

【請求項2】 上記生体活性セラミックスは、ハイドロキシアパタイトであることを特徴とする請求項1記載の複合インプラント。

【請求項3】 生体に不活性な金属製インプラント基体の表面に生体活性セラミックスを成膜すると同時に強力なイオンビームを照射することにより生体に不活性な金属と生体活性セラミックスからなる混合層を形成し、上記混合層の上に生体活性セラミックスを成膜すると同時に弱いイオンビームを照射することにより緻密な生体活性セラミックス層を形成し、上記緻密な生体活性セラミックス層の上に生体活性セラミックスを溶射して多孔質生体活性セラミックスを形成する、ことを特徴とする複合インプラントの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、人工骨、人工関節、人工椎体、人工歯根等に利用される複合インプラントおよびその製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、人工骨、人工関節、人工椎体、人工歯根等には、金属材料またはセラミックス材料が使われており、金属材料としては生体に不活性なC_o-C_r系合金、ステンレス鋼、チタン、チタン合金などが使用されており、さらにセラミックス材料としてアルミナ、ハイドロキシアパタイトなどが使用されている。

【0003】しかし、上記金属材料で作製されたインプラントは、上記金属材料が生体に対して全く不活性であるわけではなく、生体と接触している間に微量ながら金属イオンとして溶出し、細胞内に侵入してガン発生の原因となる恐れがあり、またセラミックス材料で作製したインプラントはガン発生の原因となることはないが、機械的強度が低いなどの問題点があった。

【0004】かかる問題を解決するために、上記金属製インプラント基体の表面に未貫通気孔を有するAl₂O₃、TiO₂、ZrO₂、SiO₂などのセラミックス溶射内層を形成し、そのセラミックス溶射内層の上に生体親和性のよい多孔質ハイドロキシアパタイト溶射外層を形成してなる複合インプラントなども提案されている（特公昭58-50737号公報参照）。この従来の複合インプラントは、未貫通気孔を有するセラミックス溶

射内層が介在するために金属イオンの溶出を防止することができ、しかも多孔質ハイドロキシアパタイト溶射層が最外層にあるために生体との親和性が優れている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記従来の未貫通気孔を有するセラミックス溶射内層と多孔質ハイドロキシアパタイト溶射外層からなる複合インプラントは、金属製インプラント基体とセラミックス溶射内層とは全く異質の材料であるために密着性が悪く、さらに、セラミックス溶射内層と多孔質ハイドロキシアパタイト溶射外層とも材質が異なることから接合強度が十分でなく、かかる従来の複合インプラントは機械的衝撃または繰り返し荷重を受けると剥離しやすく、例えば、普通の歩行時には股関節には最大で体重の4～8倍、また膝関節では同様に2～4倍の荷重がかかると言われてるが、かかる人体部位にインプラントとして用いると短期間で剥離するなどの問題点があった。

【0006】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者等は、ハイドロキシアパタイト層の基体に対する密着性が一層すぐれかつ金属イオン流出を防止することのできる複合インプラントを得るべく研究を行った結果、(1) 生体に不活性な金属製インプラント基体の表面に生体活性セラミックスを成膜すると同時に加速電圧：2～40KVの強力なイオンビームを照射すると生体に不活性な金属と生体活性セラミックスからなる混合層が形成され、この混合層は上記生体に不活性な金属製インプラント基体に対する密着性を向上させる、(2) 上記混合層の上にさらに生体セラミックスを成膜すると同時に加速電圧：50～800Vの弱いイオンビームを照射すると気孔率10%以下の緻密な生体活性セラミックス層が得られ、この緻密な生体活性セラミックス層は生体に不活性な金属製インプラント基体の金属イオンが溶出するのを防止する、(3) 上記緻密な生体活性セラミックス層の上に生体活性セラミックスを通常の条件で溶射すると通常の多孔質生体活性セラミックス層が形成され、この多孔質生体活性セラミックス層と上記緻密な生体活性セラミックス層とは材質が同じであるところから密着性が向上する、などの研究結果が得られたのである。

【0007】この発明は、かかる研究結果にもとづいてなされたものであって、(1) 生体に不活性な金属製インプラント基体と、上記金属製インプラント基体の上に形成された生体に不活性な金属と生体活性セラミックスからなる混合層と、上記混合層の上に形成された緻密な生体活性セラミックス層と、上記緻密な生体活性セラミックス層の上に形成された通常の気孔率および気孔径を有する多孔質生体活性セラミックス層からなる複合インプラント、および、(2) 生体に不活性な金属製インプラント基体の表面に生体活性セラミックスを成膜すると同時に強力なイオンビームを照射することにより生

体に不活性な金属と生体活性セラミックスからなる混合層を形成し、上記混合層の上に生体活性セラミックスを成膜すると同時に弱いイオンビームを照射することにより緻密な生体活性セラミックス層を形成し、上記緻密な生体活性セラミックス層の上に生体活性セラミックスを溶射して通常の多孔質生体活性セラミックスを形成する複合インプラントの製造法、に特徴を有するものである。

【0008】この発明で金属製インプラント基体とは、生体に不活性なCo-Cr系合金、ステンレス鋼、チタン、チタン合金などで作製したインプラント基体であり、生体活性セラミックスはハイドロキシアパタイト、リン酸カルシウムなどの生体に活性なセラミックスおよびこれら生体に活性なセラミックスにAl₂O₃、ZrO₂、TiO₂等を添加したものをいう。

【0009】この発明の複合インプラントを図1の一部断面図を用いて具体的に説明する。図1において、1は生体に不活性な金属製インプラント基体、2は生体に不活性な金属と生体活性セラミックスからなる混合層、3は緻密な生体活性セラミックス層、4は多孔質生体活性セラミックス層である。

【0010】この発明の複合インプラントを作製するには、まず金属製インプラント基体1を作製する。この金属製インプラント基体1の表面はイオンビームによりクリーニングするとよい。

【0011】この金属製インプラント基体1の表面に生体活性セラミックスを蒸着すると同時にイオンビーム照射を行なうと、金属製インプラント基体表面に内部は金属成分が多く、内部から表面にかけて次第に生体活性セラミックス成分が多い傾斜組織の混合層2が形成され、混合層2の最上層は生体活性セラミックス成分の割合が最も多くなる。この場合の生体活性セラミックスの蒸着は、生体活性セラミックスの固形体に電子ビームを照射する電子ビーム溶解真空蒸着法あるいは生体活性セラミックスターゲットにイオンビーム照射を行なうイオンビームスパッタリング蒸着法を利用することができる。上記蒸着と同時に照射する強力なイオンビームにはAr、酸素、C、N、P、Ca、Ti等の各種元素イオンが使用され、強力なイオンビームの加速電圧は2~40KVが好ましい。この混合層形成のための強力なイオンビームの加速電圧が2KV未満ではイオン照射によるミキシング効果が得られず、一方、40KVを越えてもミキシング効果が弱くなって好ましくないからである。このようにして得られた混合層2は、金属と生体活性セラミックスの傾斜濃度を有する層であるから金属製インプラント1に対する密着性は優れたものとなる。

【0012】次に、上記混合層2の上にさらに生体活性セラミックスを蒸着すると同時に弱いイオンビームを照射し、気孔率10%以下の緻密な生体活性セラミックス層3を形成する。この緻密な生体活性セラミックス層3

を形成するための照射する弱いイオンビームはAr、酸素、窒素のうちのいずれかのイオンビームが使用され、この弱いイオンビームの加速電圧は50~800Vが適当である。この弱いイオンビームの加速電圧が50V未満ではイオン照射による緻密化効果が現われず、一方、800Vを越えても十分な緻密化効果が現われないからである。この緻密な生体活性セラミックス層3は、物理的、機械的強度が優れていると共に金属製インプラント基体から生ずる金属イオンの漏出を防止し、細胞毒の影響を皆無とする作用がある。

【0013】上記緻密な生体活性セラミックス層3の膜厚は0.05~15μmあればよいが、より望ましくは0.5~10μmの範囲内である。

【0014】上記生体活性セラミックス層3は組織が緻密であるために、骨組織が進入することがなく親和性に劣る。そこで上記緻密な生体活性セラミックス層3の上に多孔質な生体活性セラミックス層4を形成し、骨組織に対して親和性を向上させる。上記多孔質な生体活性セラミックス層4は通常の溶射法または焼結法により形成することができる。プラズマ溶射法の場合は、Ar+Heガスプラズマを使用し、400~600A、34~38Vの電流電圧条件で行なうのがよく、焼結法の場合は1200~1300℃、100~200kg/cm²の高温高圧雰囲気中で焼結するのが好ましい。

【0015】上記緻密な生体活性セラミックス層3は気孔率が10%を越えると金属製インプラント基体から金属イオンが溶出するようになることから緻密な生体活性セラミックス層3の気孔率は10%以下に定めたが、多孔質生体活性セラミックス層4は通常の気孔率および気孔径を有していれば十分であり、その気孔率は50~70%でありかつ気孔径は50~200μmの範囲内にあることが好ましい。気孔率が50%未満であり気孔径が50μm未満であると骨組織の侵入による生体骨との親和性が十分に得られず、一方、気孔率が70%を越えかつ気孔径が200μmを越えると多孔質生体活性セラミックス層の十分な機械的強度が得られないからである。

【0016】

【実施例】チタン合金(Ti-6wt%Al-4wt%V)を鋳造して金属製テストピース(板状、50mm×25mm×2mm)を作製し、この金属製テストピース表面に、加速電圧:5KV
電流密度:100μA/cm²
照射時間:10分
のArイオンビーム照射を行うクリーニング処理を施した。

【0017】このクリーニング処理を施した金属製テストピースに、ハイドロキシアパタイトを、成膜速度:5オングストローム/秒にてエレクトロンビーム蒸着すると同時に、そのテストピース表面に加速電圧:20KV

電流密度：100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

の条件でO（酸素）イオンビーム照射することにより、混合層を形成した。

【0018】この混合層の上に、さらに成膜速度：5 オングストローム/秒でハイドロキシアパタイトのエレクトロビーム蒸着を行うと同時に、

加速電圧：500 V

電流密度：60 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

の条件に変更したO（酸素）イオンビーム照射を行い、緻密なハイドロキシアパタイト層を形成した。

【0019】この緻密なハイドロキシアパタイト層の上に

プラズマ作動ガス：Ar 40 l/分+He 10 l/分

作動電圧：34 V

作動電流：400 A

の条件で発生させたプラズマ中にハイドロキシアパタイト粉末（平均粒径14 μm ）を

送給速度：3 g/分

で投入することにより溶射し、通常の多孔質ハイドロキシアパタイト層を形成し、この発明の複合インプラントテストピースを作成した。

【0020】得られた複合インプラントテストピースの多孔質ハイドロキシアパタイト層の表面に、同形状の金属製テストピースを接着剤にて接着し、これら金属製テストピースを反対方向にかつ平行に引張ったところ、多孔質ハイドロキシアパタイト層と接着剤の界面または多孔質ハイドロキシアパタイト層が破壊して剥離した。

【0021】上記試験結果から、この発明の複合インプラントは金属製インプラント基体から緻密なハイドロキシアパタイト層が剥離することがなく、したがって、この発明の複合インプラントは金属製インプラント基体に対して多孔質ハイドロキシアパタイト層が十分強固に密

着していることがわかる。

【0022】一方、比較のために、上記金属製テストピースの表面に直接多孔質ハイドロキシアパタイト層を形成し、さらに上記多孔質ハイドロキシアパタイト層の表面に接着剤にてもう一方の金属製テストピースを接着し、双方の金属製テストピースを反対方向にかつ平行に引張ったところ、金属製テストピースに多孔質ハイドロキシアパタイト層が直接形成した接合部界面で剥離が生じ、接着剤接合部界面では剥離は生じなかった。

【0023】この試験結果から、従来の複合インプラントは、金属製インプラント基体に直接多孔質ハイドロキシアパタイト層が形成されているので密着性が十分でないことがわかる。

【0024】

【発明の効果】この発明の複合インプラントは、金属製インプラント基体の表面に密着性に優れた多孔質生体活性セラミックス層が形成されているので、例えば歩行時に受ける機械的衝撃に対して生体活性セラミックス層が金属製インプラント基体表面から剥離することなく、さらに骨組織に対する親和性も優れ、また中間層として緻密な生体活性セラミックス層が介在しているので、金属製インプラント基体から溶出する金属イオンの細胞毒にさらされる危険も皆無になるなど優れた効果を奏するものである。

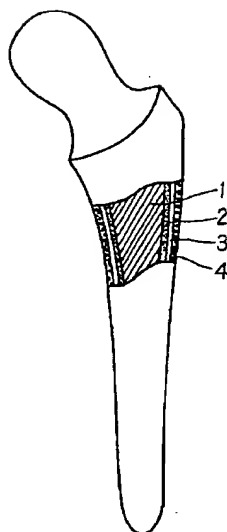
【図面の簡単な説明】

【図1】一部を切り欠いたこの発明の複合インプラントの正面図である。

【符号の説明】

- 1 金属製インプラント基体
- 2 混合層
- 3 緻密な生体活性セラミックス層
- 4 多孔質生体活性セラミックス層

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 飛田 修司
埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱マテリアル株式会社中央研究所内

(72)発明者 佐平 健彰
埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱マテリアル株式会社中央研究所内